

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010554326 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1996-051279/199606

XRAM Acc No: C96-016903

XRPX Acc No: N96-042934

**Epitaxial growth of monocrystalline films of oxide material e.g. lithium niobate - by adjusting the temp. of the substrate in a second furnace prior to contact with an overcooled melt in a first furnace**

Patent Assignee: NGK INSULATORS LTD (NIGA )

Inventor: IMAEDA M; KAWAGUCHI T; KOKUNE N; OHUCHI R; SOGO S; YAMAGUCHI K

Number of Countries: 005 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 690152	A2	19960103	EP 95303589	A	19950526	199606 B
JP 7315983	A	19951205	JP 94118093	A	19940531	199606
<i>can</i> <u>US 5603762</u>	A	19970218	US 95441920	A	19950516	199713
EP 690152	A3	19970305	EP 95303589	A	19950526	199717
JP 2915787	B2	19990705	JP 94118093	A	19940531	199932

Priority Applications (No Type Date): JP 94118093 A 19940531

Cited Patents: No-SR.Pub; 00 4.Jnl.Re; 00 JP6101; 00 XUS0428

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 690152	A2	E	24	C30B-019/02	
-----------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB

JP 7315983	A	12	C30B-019/00
------------	---	----	-------------

US 5603762	A	21	C30B-019/06
------------	---	----	-------------

JP 2915787	B2	12	C30B-019/00	Previous Publ. patent JP 7315983
------------	----	----	-------------	----------------------------------

EP 690152	A3		C30B-019/02
-----------	----	--	-------------

Abstract (Basic): EP 690152 A

A process for producing a film of an oxide-type single crystal on a substrate of such a crystal by epitaxy wherein the substrate is placed in contact with a melt in an overcooled state. The oxide substrate (3) is held inside a second furnace (24) wherein the temp. of the substrate is adjusted. The melt (12) is held in a separate first furnace (21).

Also claimed is an appts. for performing the above process, including a first furnace, a separate second furnace and a means for moving the substrate between the two furnaces.

Pref. the melt held in the first furnace is in an unsaturated state and is converted to an overcooled state by lowering its temp., prior to introducing the substrate to the melt. A number of substrates, each in its own second furnace, are introduced in turn to the melt in the first furnace.

USE - Used for making monocrystalline films of oxide materials useful in optoelectronics, esp. lithium niobate, LiNbO<sub>3</sub>.

ADVANTAGE - The process prevents cracking of the substrate, enhances productivity, and improves the crystallinity of the product.

Dwg.3/13

Abstract (Equivalent): US 5603762 A

A process for forming a number of successively laminated single crystal oxide films on a single crystal oxide substrate, comprising the steps of:

providing a number of first furnaces each holding a respective supercooled melt, and a second furnace separated from the first furnaces;

holding the substrate in the second furnace, where the temperature of the substrate is adjusted; and

successively contacting the substrate with the melts in the first furnaces, thereby successively laminating single crystal oxide films on the substrate by epitaxial growth.

Dwg.8/13

Title Terms: EPITAXIAL; GROWTH; MONOCRYSTAL; FILM; OXIDE; MATERIAL; LITHIUM ; NIOBATE; ADJUST; TEMPERATURE; SUBSTRATE; SECOND; FURNACE; PRIOR; CONTACT; MELT; FIRST; FURNACE

Derwent Class: L02; L03; U11; V07  
International Patent Class (Main): C30B-019/00; C30B-019/02; C30B-019/06  
International Patent Class (Additional): C30B-029/30; C30B-035/00;  
H01L-021/368  
File Segment: CPI; EPI  
Manual Codes (CPI/A-N): L02-G07; L03-G02  
Manual Codes (EPI/S-X): U11-B03X; V07-K10B1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-315983

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 19/00	Z			
35/00		8216-4G		
// C 3 0 B 29/30	C	8216-4G		

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-118093

(22) 出願日 平成6年(1994)5月31日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長区須田町2番56号

(72) 発明者 古久根 伸征

愛知県名古屋市長区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 山口 和明

愛知県名古屋市長区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 十川 昭治

愛知県名古屋市長区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 井理士 杉村 暁秀 (外5名)

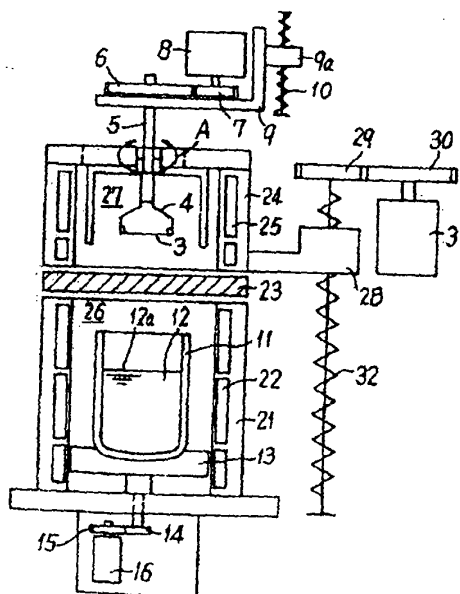
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物単結晶膜の製造方法及びその装置

(57) 【要約】

【目的】 液相エピタキシャル法によって酸化物単結晶基板上に酸化物単結晶膜を形成するのに際して、基板の割れを防止することであり、酸化物単結晶膜の生産性を高くすることであり、酸化物単結晶膜の結晶性を向上させることである。

【構成】 溶融体12を第一の炉21の中に保持し、第一の炉21内で酸化物単結晶基板3を溶融体12に接触させると共に、第一の炉21内と分離された第二の炉24内で酸化物単結晶基板3の温度を調整する。第二の炉24内で酸化物単結晶基板3を加熱し、酸化物単結晶基板3を第一の炉21内へと移動させる。酸化物単結晶基板を第一の炉21内から第二の炉24内へと移動させ、第二の炉24内で酸化物単結晶基板を冷却する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物単結晶基板を過冷却状態の溶融体に接触させてその上に酸化物単結晶膜をエピタキシャル成長させる製造方法であって、

前記溶融体を第一の炉の中に保持し、この第一の炉内で前記酸化物単結晶基板を前記溶融体に接触させると共に、前記第一の炉と分離された第二の炉内で前記酸化物単結晶基板の温度を調整することを特徴とする、酸化物単結晶膜の製造方法。

【請求項2】 前記第二の炉内で前記酸化物単結晶基板を加熱し、

次いでこの酸化物単結晶基板を前記第二の炉内から前記第一の炉内へと移動させ、この第一の炉内で前記酸化物単結晶基板を前記溶融体に接触させることを特徴とする、請求項1記載の酸化物単結晶膜の製造方法。

【請求項3】 前記第一の炉内で前記酸化物単結晶基板を前記溶融体に接触させ、

次いでこの酸化物単結晶基板を前記第一の炉内から前記第二の炉内へと移動させ、この第二の炉内で前記酸化物単結晶基板を冷却することを特徴とする、請求項1又は2記載の酸化物単結晶膜の製造方法。

【請求項4】 前記酸化物単結晶基板の主面を前記溶融体に接触させることにより、この主面に前記酸化物単結晶膜を形成する、請求項1～3のいずれか一つの項に記載の酸化物単結晶膜の製造方法。

【請求項5】 不飽和状態の前記溶融体を前記第一の炉内に保持し、この溶融体の温度を低下させて溶融体を過冷却状態にし、過冷却状態の溶融体に対して前記酸化物単結晶基板を接触させて前記酸化物単結晶膜を形成し、この酸化物単結晶基板を前記第一の炉内から前記第二の炉内へと移動させ、これと共に前記溶融体の温度を上昇させてこの溶融体を不飽和状態にし、次いでこの溶融体の温度を低下させて溶融体を過冷却状態にし、過冷却状態の溶融体に対して他の酸化物単結晶基板を接触させて再び前記酸化物単結晶膜を形成することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの項に記載の酸化物単結晶膜の製造方法。

【請求項6】 1つの前記第一の炉に対して複数の前記第二の炉を準備し、

前記第一の炉内で前記酸化物単結晶基板を前記溶融体に接触させて前記酸化物単結晶膜を形成している間に、一方の前記第二の炉内で他の前記酸化物単結晶基板を加熱し、他方の第二の炉内で、酸化物単結晶膜が形成された更に他の前記酸化物単結晶基板を冷却することを特徴とする、請求項3記載の酸化物単結晶膜の製造方法。

【請求項7】 それぞれ前記溶融体を保持する複数の前記第一の炉内を使用し、各第一の炉内で前記酸化物単結晶基板をそれぞれ前記各溶融体に接触させることにより、前記酸化物単結晶基板に前記酸化物単結晶膜を順次積層することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの

項に記載の酸化物単結晶膜の製造方法。

【請求項8】 前記第二の炉が、長さ方向に所定の温度スケジュールを有するトンネル炉であり、このトンネル炉内において前記酸化物単結晶基板を搬送しつつその温度を調整し、各第一の炉内で前記酸化物単結晶基板をそれぞれ前記各溶融体に接触させることを特徴とする、請求項7記載の酸化物単結晶膜の製造方法。

【請求項9】 前記酸化物単結晶基板が強誘電体からなることを特徴とする、請求項1～8のいずれか一つの項に記載の酸化物単結晶膜の製造方法。

【請求項10】 酸化物単結晶基板を過冷却状態の溶融体に接触させてその上に酸化物単結晶膜をエピタキシャル成長させるための製造装置であって、

前記溶融体を保持し、前記酸化物単結晶基板を過冷却状態の前記溶融体に接触させるための第一の炉；前記酸化物単結晶基板の温度を調整するための、前記第一の炉と分離された第二の炉；及び前記酸化物単結晶基板を前記第二の炉と前記第一の炉との間で移動させるための移動装置を備えていることを特徴とする、酸化物単結晶膜の製造装置。

【請求項11】 前記第一の炉と前記第二の炉とを分離するための移動可能な隔壁及び前記第一の炉と前記第二の炉とを相対的に移動させるための駆動装置を備えており、前記隔壁によって前記第一の炉と前記第二の炉とを分離した状態で前記酸化物単結晶基板の温度を調整することができ、かつ前記隔壁を移動させると共に前記第一の炉と前記第二の炉とを相対的に移動させることにより、前記第一の炉と前記第二の炉とを連通させることができるように構成されていることを特徴とする、請求項10記載の酸化物単結晶膜の製造装置。

【請求項12】 前記第一の炉と前記第二の炉とを分離するための移動可能な隔壁及び前記第一の炉と前記第二の炉とを相対的に移動させるための駆動装置を備えており、前記隔壁によって前記第一の炉と前記第二の炉とを分離した状態で前記酸化物単結晶基板の温度を調整することができ、かつ前記隔壁を移動させると共に前記第一の炉と前記第二の炉とを相対的に移動させることにより、この第二の炉の内側に前記第一の炉を収容すると共に前記基板をこの第一の炉内に移動させることができるように構成されていることを特徴とする、請求項10記載の酸化物単結晶膜の製造装置。

【請求項13】 前記溶融体をルツボ内に保持した状態でこのルツボを回転させることにより前記溶融体を攪拌できるように構成されていることを特徴とする、請求項10～12のいずれか一つの項に記載の酸化物単結晶膜の製造装置。

【請求項14】 1つの前記第一の炉に対して複数の前記第二の炉を備えており、前記第一の炉内で前記酸化物単結晶基板を前記溶融体に接触させて前記酸化物単結晶膜を形成している間に、一方の前記第二の炉内で他の前記

3

酸化物単結晶基板を加熱し、他方の第二の炉内で、酸化物単結晶膜が形成された更に他の前記酸化物単結晶基板を冷却することができるように構成されていることを特徴とする、請求項10～13のいずれか一つの項に記載の酸化物単結晶膜の製造装置。

【請求項15】それぞれ前記溶融体を保持する複数の前記第一の炉を備えており、各第一の炉内で前記酸化物単結晶基板をそれぞれ前記各溶融体に接触させることにより、前記酸化物単結晶基板に前記酸化物単結晶膜を順次積層することができるように構成されていることを特徴とする、請求項10～14のいずれか一つの項に記載の酸化物単結晶膜の製造装置。

【請求項16】前記第二の炉として、長さ方向に所定の温度スケジュールを有するトンネル炉を備えており、このトンネル炉内に於いて前記酸化物単結晶基板を搬送しつつその温度を調整し、各第一の炉内で前記酸化物単結晶基板をそれぞれ前記各溶融体に接触させることができるように構成されていることを特徴とする、請求項15記載の酸化物単結晶膜の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液相エピタキシャル法によって、良質の酸化物単結晶膜を量産するための方法及び装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ニオブ酸リチウム ( $\text{LiNbO}_3$ ) 単結晶、タンタル酸リチウム ( $\text{LiTaO}_3$ ) 単結晶が、オプトエレクトロニクス用材料として期待されている。ニオブ酸リチウム単結晶等からなる基板の上に、液相エピタキシャル法によってニオブ酸リチウム薄膜を得ることが知られている。例えば、「Appl. Phys. Letters」Vol. 26 No. 1 (1975)の第8～10頁の記載によれば、タンタル酸リチウム単結晶基板上に、液相エピタキシャル法によって、ほぼ化学量論組成 ( $\text{Li}/\text{Nb}=1$ ) のニオブ酸リチウム単結晶薄膜を形成している。[J. Appl. Phys.] Vol. 70 No. 5 (1991) 第2536～2541頁の記載によれば、5モル%の酸化マグネシウムをドーピングしたニオブ酸リチウム基板上に、液相エピタキシャル法により、溶融体の  $\text{Li}:\text{O}/\text{Nb}:\text{O}_5$  比を変えて、ニオブ酸リチウム単結晶薄膜を作製し、格子定数を変化させている。[J. Cryst. Growth] 132 (1993) 第48頁～第60頁の記載によれば、5モル%の酸化マグネシウムをドーピングしたニオブ酸リチウム基板上に、液相エピタキシャル法により、ほぼ化学量論組成のニオブ酸リチウム単結晶薄膜を形成している。特開平5-117096公報の記載によれば、液相エピタキシャル法によって、組成が  $\text{Li}/\text{Nb}=1$  のニオブ酸リチウム単結晶薄膜を形成している。

【0003】まず、液相エピタキシャル法における成膜方法を、図1の温度スケジュールを参照しつつ、概略的

4

に説明する。まず、例えばニオブ酸リチウム (溶質) と  $\text{LiVO}_3$  (溶融媒体) とを仕込んで混合する。この時点では、混合物の温度は室温である。この混合物を炉内で加熱し、メルト攪拌棒を挿入し、ルツボ内部の溶融体を攪拌し、溶融させる (温度  $t_1$ 、時間  $h_1 \sim h_2$  に相当する)。この溶融体の飽和温度は、溶質と溶媒との仕込み組成によって、決定される。この溶融体の温度を  $t_1$  から若干低下させ (時間  $h_2 \sim h_3$ )、飽和温度よりも高温  $t_2$  で保持し、ニオブ酸リチウムと  $\text{LiVO}_3$  とを均一に溶融させる (時間  $h_3 \sim h_4$ )。次いで、溶融体の温度を、飽和温度よりも低い温度  $t_3$  まで冷却し (時間  $h_4 \sim h_5$ )、溶融体を過冷却状態とする (時間  $h_5 \sim h_6$ )。過冷却状態の溶融体に対して基板を接触させ、ニオブ酸リチウム単結晶膜を液相エピタキシャル成長させる。次いで、溶融体の温度を室温に低下させる (時間  $h_6 \sim h_7$ )。

【0004】本発明者は、図2に模式的に示す従来の製造装置を使用し、ニオブ酸リチウム単結晶膜の製造実験を行った。即ち、炉1の壁面内にヒーター2を埋設し、炉1内にルツボ11を設置した。ルツボ11中に溶融体12を入れ、ルツボ11を台13上に固定した。炉1の上部に設けられた開口17に回転軸5が挿通されており、回転軸5の下端に、例えば白金製の保持部4を設け、保持部4によってニオブ酸リチウム単結晶基板3を保持した。モーター8を駆動することによって、歯車7、6、回転軸5を介して、保持部4及び基板3を、矢印Aのように回転させることができる。歯車6、7及びモーター8がアーム9上に取り付けられており、アーム9の突起9aが昇降機構10に取り付けられている。まず、材料の混合物をルツボ11に入れ、炉内で加熱すると共に、開口17から攪拌用のシャフトを降下させ、このシャフトの先端をルツボ11内に挿入して回転させ、シャフトによって材料を攪拌し、溶融させる (温度  $t_1$ )。次いで、この攪拌用のシャフトを引き上げて炉1外へと取り出し、溶融体を過冷却状態とする一方、回転軸5を徐々に降下させ、過冷却状態の溶融体に対して基板3を接触させる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、本発明者がこの製造プロセスを検討したところ、次の問題があることが判明した。即ち、ニオブ酸リチウム単結晶基板3を溶融体12に接触させるには、室温の基板3を徐々に降下させて、過冷却状態の溶融体12に対して接触させる必要がある。しかし、この段階で、ニオブ酸リチウム単結晶基板3に割れが発生したり、あるいは単結晶膜の結晶性が劣化することが多いことが判明した。

【0006】本発明者は、この原因について検討し、次の結論に至った。溶融体12は、通常900℃以上の高温であるので、炉1内において、下方の方が温度が高いという温度勾配が発生する。しかも、基板3がほぼ水平

状態であるので、基板3を降下させる際に、基板3の下側面の方は熱放射によって温度が高くなりやすくなる。特に、ニオブ酸リチウム単結晶基板等の酸化物単結晶基板は、熱伝導性が低いので、基板3の上側面と下側面との間で比較的に大きな温度差が生じやすい。この結果、基板3に、熱膨張差による割れが発生し易くなった。しかも、ニオブ酸リチウム単結晶は強誘電性であるので、この温度差によって焦電が発生し易く、この焦電によって、割れが多く発生した。

【0007】こうした基板3の割れを防止するためには、基板3の降下速度を遅くすることによって、基板3の上側面と下側面との間の温度差を小さくすることも考えられる。しかし、基板3の降下時間を長くすると、単結晶膜の形成に必要な時間が極端に長くなり、単結晶膜の生産性が大きく低下した。しかも、基板3の降下速度を顕著に遅くすると、割れは生じにくくなったが、単結晶膜の結晶性の劣化が生じていた。これも、前記した熱膨張差及び焦電に起因するものと考えられる。そして、上記の問題は、酸化物単結晶基板を溶融体に接触させた後、炉内を引き上げる場合にも、同様に発生した。

【0008】本発明の課題は、液相エピタキシャル法によって酸化物単結晶基板上に酸化物単結晶膜を形成するのに際して、基板の割れを防止することであり、酸化物単結晶膜の生産性を高くすることであり、酸化物単結晶膜の結晶性を向上させることである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る製造方法は、酸化物単結晶基板を過冷却状態の溶融体に接触させてその上に酸化物単結晶膜をエピタキシャル成長させるのに際して、溶融体を第一の炉の中に保持し、この第一の炉内で酸化物単結晶基板を溶融体に接触させると共に、第一の炉と分離された第二の炉内に酸化物単結晶基板を保持してこの酸化物単結晶基板の温度を調整することを特徴とする。

【0010】また、本発明に係る酸化物単結晶膜の製造装置は、酸化物単結晶基板を過冷却状態の溶融体に接触させてその上に酸化物単結晶膜をエピタキシャル成長させるためのものであり、溶融体を保持し、酸化物単結晶基板を過冷却状態の前記溶融体に接触させるための第一の炉；酸化物単結晶基板を保持してこの酸化物単結晶基板の温度を調整するための、第一の炉と分離された第二の炉；及び、酸化物単結晶基板を第二の炉内と第一の炉内との間で移動させるための移動装置を備えていることを特徴とする。

【0011】

【作用】本発明によれば、第一の炉とは別個に第二の炉を設け、この第二の炉内で酸化物単結晶基板の温度を調整している。従来は、炉内において、高温の溶融体と室温との間で、酸化物単結晶基板を降下させていたが、本発明によれば、第一の炉内の溶融体と酸化物単結晶基板

が接触する前後に、基板を別個の炉内に入れて基板の温度を調整できる。従って、前記したような基板の各部分の温度差が生じにくく、基板の割れを防止することができ、酸化物単結晶膜の結晶性を向上させることもできる。しかも、第二の炉内においては、基板内部の温度差がほとんど生じないので、基板の昇温速度、降温速度を従来より著しく大きくしても、基板に割れ等は生じない。従って、酸化物単結晶膜の生産性を高くすることができる。

【0012】

【実施例】本発明においては、第二の炉内で酸化物単結晶基板を加熱し、次いで、酸化物単結晶基板を第一の炉内へと移動させることができる。この場合には、第一の炉内へと基板を入れる前に、予め基板を加熱してその温度を調整しておくので、第一の炉内で基板を移動、特に降下させる際に、基板内部に温度差が生じにくい。この目的で、更に、溶融体の温度と基板の温度との温度差を、200℃以下とすることが好ましく、100℃以下とすることが更に好ましい。この場合において、第二の炉内で酸化物単結晶基板を加熱し、次いで第一の炉と第二の炉とを連通させ、この後で酸化物単結晶基板を第一の炉内へと移動させることができる。これにより、酸化物単結晶基板を第一及び第二の炉の外へ一度出して移動させる場合に比べて、酸化物単結晶基板に対して熱衝撃が加わりにくく、単結晶膜の結晶性の劣化が生じにくい。

【0013】また、本発明においては、第一の炉内で酸化物単結晶基板を溶融体に接触させ、次いでこの酸化物単結晶基板を第二の炉内へと移動させ、この第二の炉内で酸化物単結晶基板を冷却することが好ましい。この場合には、第一の炉内から一旦高温の第二の炉内に基板を入れるので、第一の炉内では基板にほとんど温度差が生じない。この場合において、第一の炉内で酸化物単結晶基板を溶融体に接触させ、次いで第一の炉と第二の炉とを連通させ、この後で酸化物単結晶基板を第二の炉内へと移動させることができる。これにより、上記と同様の効果が得られる。

【0014】酸化物単結晶基板の主面を溶融体に接触させることにより、この主面に酸化物単結晶膜を形成する。いわゆる水平ディッピング法の場合には、基板がほぼ水平に保持されており、溶融体側からの熱気が基板自体によって遮断されるので、基板の上側面と下側面との間の温度差が、特に大きくなりやすい。従って、本発明は、こうした方法に対して特に有用である。ただし、他の形態の保持方法を採用した場合にも、本発明の前記基本的効果を奏することができる。

【0015】本発明において、不飽和状態の溶融体を第一の炉内に保持し、溶融体の温度を低下させて溶融体を過冷却状態にし、過冷却状態の溶融体に対して酸化物単結晶基板を接触させて酸化物単結晶膜を形成し、この酸

化物単結晶基板を第一の炉内から第二の炉内へと移動させ、これと共に溶融体の温度を上昇させてこの溶融体を不飽和状態にし、次いでこの溶融体の温度を低下させて溶融体を過冷却状態にし、過冷却状態の溶融体に対して他の酸化物単結晶基板を接触させて再び前記酸化物単結晶膜を形成することができる。

【0016】このように、溶融体の温度を、不飽和状態と過冷却状態との間で連続的に変更させることにより、溶融体の温度を室温にまで低下させる必要がなくなるので、酸化物単結晶膜の量産が一層容易になる。

【0017】本発明においては、特に第一の炉内に溶融体を配置し、液相エピタキシャル成長を実施しているので、第一の炉における膜の生産効率が、全体の膜の生産効率の上限となる。従って、1つの第一の炉に対して複数の第二の炉を準備し、第一の炉内で酸化物単結晶膜を形成している間に、一方の第二の炉内で他の酸化物単結晶基板を加熱し、他方の第二の炉内で、酸化物単結晶膜が形成された更に他の酸化物単結晶基板を冷却することが好ましい。これにより、第一の炉の休止時間を著しく短縮することができる。

【0018】本発明において、それぞれ溶融体を保持する複数の第一の炉を使用し、各第一の炉内で酸化物単結晶基板をそれぞれ各溶融体に接触させることにより、酸化物単結晶基板に酸化物単結晶膜を順次積層することができる。この場合には、酸化物単結晶膜の積層体を容易に量産することが可能になる。

【0019】特に、各第一の炉内にある溶融体が同一種であれば、厚さが大きい酸化物単結晶膜を容易に生産することができる。また、各第一の炉内にある溶融体が互いに相異なる場合には、相異なる酸化物単結晶膜を、基板上に順次に形成することができる。

【0020】本発明において、第二の炉が、長さ方向に所定の温度スケジュールを有するトンネル炉であり、このトンネル炉内において酸化物単結晶基板を搬送しつつその温度を調整し、各第一の炉内で酸化物単結晶基板をそれぞれ各溶融体に接触させることができる。これにより、第一の炉の休止時間を最大限に短縮することができる。更に、1つのトンネル炉に複数の第一の炉を連結することにより、酸化物単結晶膜の積層体を容易に量産することができる。

【0021】酸化物単結晶基板が強誘電体からなる場合には、更に焦電の影響が大きいため、本発明による効果が、より一層顕著である。

【0022】本発明において、隔壁を移動させるのと共に前記第一の炉と前記第二の炉とを相対的に移動させることにより、この第二の炉の内側に第一の炉を収容すると共に基板をこの第一の炉内に移動させることができるように構成することができる。この場合の効果の説明する。基板を第一の炉内に入れる場合に、第二の炉内と第一の炉内とを連通させるのに比較して、第二の炉の内側

に第一の炉を収容すると、このときの炉全体の寸法を小さくすることができ、コンパクトにすることができる。

【0023】しかも、炉の全体を小さくすることにより、基板を回転軸で保持して第一の炉内へと降下させる際に、回転軸を短くすることができる。基板を溶融体に接触させて単結晶膜を形成した後、基板を高速で回転させて基板に付着した溶融体を振り切る工程が必要であるが、この回転速度は毎分数百回転の高速なので、回転軸が短い方が、回転状態が安定し、回転軸のぶれが生じにくい。

【0024】また、従来は、溶融体の材料の混合物をルツボ内で溶融させる際には、この材料をルツボ内に入れ、上から攪拌用のシャフトを挿入し、このシャフトによって材料を攪拌し、次いでこのシャフトを炉の外へと出していた。しかし、溶融体をルツボ内に保持した状態でこのルツボを回転させることにより溶融体を攪拌できるように構成することにより、こうした攪拌用のシャフトの挿入、排出といった一連の工程が不必要になるので、生産性がより一層向上する。

【0025】以下、図面を参照しつつ、更に具体的な実施例について述べる。図3～図6は、本発明の実施例に係る製造装置を概略的に示す模式図であり、本発明の各工程に対応している。また、図7は、この製造装置を稼働させる際の好ましいタイミングチャートを示すグラフである。

【0026】まず、図3に示すように、第一の炉21と第二の炉24とが別体として設けられている。第一の炉21の壁面内にヒーター22を埋設し、第一の炉21内にルツボ11を設置した。ルツボ11中に溶融体12を入れ、ルツボ11を台13上に固定した。モーター16を駆動することによって、歯車15、14を介して、台13を回転させることができ、これによってルツボ内を攪拌する。

【0027】第一の炉21の上に第二の炉24が設けられており、第一の炉21の内部26と第二の炉24の内部27とが、遮蔽板23によって分離されている。第二の炉24の壁面の内部にヒーター25が埋設されており、第二の炉24の上部に設けられた貫通孔に、回転軸5が挿通されている。回転軸5の下端に、例えば白金製の保持部4を設け、保持部4によって酸化物単結晶基板3を保持する。モーター8を駆動することによって、歯車7、6、回転軸5を介して、保持部4及び基板3を、矢印Aのように回転させることができる。第二の炉の移動装置においては、歯車6、7及びモーター8がアーム9上に取り付けられており、アーム9の突起9aが昇降機構、例えば送りネジ10に取り付けられている。

【0028】第二の炉24が昇降子28に取り付けられており、昇降子28が送りネジ32に取り付けられている。モーター31を駆動させることによって、歯車30、29及び送りネジ32を回転させ、昇降子28を昇

降させようように構成されている。

【0029】まず、ルツボ11内に所定の材料を投入し、図7の温度スケジュールにおいて、第一の炉21内の温度をT<sub>1</sub>まで上昇させ、溶融体を生成させる（時間H<sub>1</sub>に相当する。）。この状態で、時間H<sub>1</sub>まで保持する。次いで、温度T<sub>1</sub>まで、溶融体の温度を低下させ（時間H<sub>1</sub>～H<sub>2</sub>に相当する。）、次いで、この温度T<sub>1</sub>に保持する。

【0030】次いで、溶融体の温度をT<sub>1</sub>に低下させ、溶融体の液相の部分を、過冷却状態にする（時間H<sub>2</sub>～H<sub>3</sub>に相当する。）。この温度T<sub>1</sub>は、実はこの溶融体の仕込み組成に対応する飽和温度よりも若干低い温度であり、この温度T<sub>1</sub>に一定時間保持することにより、溶融体中に固相を析出させ、固相と液相とを共存させる。この工程を実施することにより、液相の部分の性質、特に粘度が、一定の状態に自動的に保持される。

【0031】この一方、第二の炉24内において、酸化物単結晶基板3を加熱し、その温度をT<sub>2</sub>にまで上昇させる（時間H<sub>4</sub>に相当する。）。この際、注目すべきことに、第二の炉24の内部27においては、温度分布はほぼ均一であり、従来の第一の炉において見られたような垂直方向の温度勾配は、存在していない。従って、第二の炉24内の酸化物単結晶基板3には温度差が発生しない。しかも、基板3は、内部の温度差による割れ等には非常に弱いが、単なる熱衝撃に対しては耐久性があるので、温度上昇速度を大きくしても、基板3にはほとんど悪影響は生じない。

【0032】次いで、図4に示すように、遮蔽板23を移動させ、第二の炉24と第一の炉21との内部を連通させる。そして、図5に示すように、基板3を、矢印Aのように回転させながら、降下させる。時間H<sub>4</sub>に達した段階で、溶融体の温度を、T<sub>1</sub>から更に下げる。この低下温度が過冷却度であるが、好ましくは5～20℃である。これと共に、基板を、溶融体12の液面12aに接触させる。そして、時間H<sub>4</sub>において基板3を引き上げ、図6に示すように、再び第二の炉24の内部に移動させ、遮蔽板23を移動させて、第二の炉24の内部と第一の炉21の内部とを分離する。また、溶融体の温度をT<sub>1</sub>にまで上昇させ（時間H<sub>5</sub>～H<sub>6</sub>に相当する。）、温度T<sub>1</sub>に保持する（時間H<sub>6</sub>～H<sub>7</sub>に相当する。）。第二の炉24から、処理済みの基板3Aを取り出す。この後、時間H<sub>1</sub>～H<sub>7</sub>にわたって、2枚目の基板3について、上記と同様の操作を繰り返す。

【0033】ここで、溶融体の温度をT<sub>1</sub>に保持して固相を析出させるが、このときの液相の状態は、T<sub>1</sub>に対応して一定に定まる。これは、多数の基板を連続的に処理した後も同じである。従って、多数の基板を処理するときに、過冷却状態の液相の状態が一定になるので、一定品質の単結晶膜を連続的に多数形成することができる。

【0034】図8は、他の装置を概略的に示す模式図である。なお、図8～図11においては、図3～図6に示した各部材を更に簡略化して表現した。図8においては、1つの第一の炉21に対して複数の第二の炉24A、24B及び24Cを準備した。このうち、第二の炉24Bの内部を第一の炉21の内部と連通させ、第一の炉21内で酸化物単結晶基板3を溶融体12に接触させて酸化物単結晶膜を形成する。

【0035】この間に、一方の第二の炉24A内で他の酸化物単結晶基板3を加熱し、他方の第二の炉24C内で、酸化物単結晶膜が形成された更に他の酸化物単結晶基板3Aを冷却している。基板の冷却が終了した第二の炉24Cを次の工程に送る。第二の炉24B内の酸化物単結晶基板3について、膜の形成が終了すると、第二の炉24Bを矢印Dのように移動させ、基板3Aを冷却する。これと共に、基板3の加熱が終了した第二の炉24Aを矢印Cのように第一の炉21上に移動させ、前記した手順で、第一の炉21の内部と第二の炉24Aとを一体化させる。

【0036】図9に示す製造装置においては、複数の第一の炉21A、21Bが、それぞれ溶融体12A、12Bを保持している。そして、まず第二の炉24と第一の炉21Aとについて、前記した手順に基づいて操作し、基板3に、溶融体12Aの単結晶膜を形成する。次いで、第二の炉24を矢印Eのように移動させ、図10に示すように、第二の炉24を第一の炉21Bの上に配置し、膜が形成された後の基板3Aに、再び酸化物単結晶膜を形成する。

【0037】図11に示す実施例においては、第二の炉が、長さ方向に所定の温度スケジュールを有するトンネル炉31である。トンネル炉31内において、回転軸5A、5B、5C、5D、5E、5F等を設置し、各回転軸にそれぞれ、未処理の酸化物単結晶基板3、単結晶膜の形成された基板3A、単結晶膜が積層された基板3Bを保持し、矢印H方向へと向かって、順次連続的に搬送できるように構成されている。この結果、トンネル炉31の内部において、各酸化物単結晶基板を搬送しつつその温度を調整することができる。

【0038】トンネル炉31の下側に、複数の第一の炉21A、21Bが設置されており、各第一の炉21A、21Bに、それぞれ溶融体12A、12Bが保持されている。隔壁23A、23Bが、それぞれトンネル炉31と各第一の炉21A、21Bとの間で矢印F方向、矢印G方向に移動できるようになっており、これらの各隔壁によって、トンネル炉31と各第一の炉21A、21Bとの間を、分離させ、または連通させることができる。

【0039】前記した手順に従い、回転軸5B、5Eによって保持した各基板3、3Aを、矢印I、Jのように降下させ、各第一の炉21A、21Bの中に入れ、各溶融体12A、12Bと接触させ、各酸化物単結晶膜を形



成し、次いで、再び各回転軸5B、5Eを上昇させ、各遮蔽板23A、23Bを開閉する。

【0040】図12及び図13は、第二の炉の内側に第一の炉を収容すると共に基板をこの第一の炉内に移動させることができるような製造装置を図式的に示す模式図である。図3～図6に示す各部材と同じ構成部材には、同じ符号を付しており、その説明は省略することがある。

【0041】図12に示すように、第一の炉21と第二の炉33とが別体として設けられている。第一の炉21の上に第二の炉33が設けられており、第一の炉21の水平方向寸法よりも、第二の炉33の水平方向寸法の方が、大きくなっている。第一の炉21の内部26が、遮蔽板38によって外部から遮断されており、第二の炉33の内部34が、遮蔽板37によって外部から遮断されている。

【0042】第二の炉33の壁面の内部にヒーター25が埋設されており、第二の炉33の上部に設けられた貫通孔に、回転軸5Aが挿通されている。第二の炉33内の上側壁面に、筒状の区分板35を取り付け、区分板35の内部36に、回転軸5A、保持部4及び基板3が収容されている。

【0043】まず、ルツボ11内に所定の材料を投入し、ルツボ11を矢印Bのように回転させつつ、溶融体を生成させる。溶融体の温度スケジュールは、図3～図6に示す製造装置における温度スケジュールと同様である。第二の炉33内の空間36において、酸化物単結晶基板3を加熱する。次いで、遮蔽板37及び38を、図示しない駆動装置によって移動させ、炉21及び33を開ける。そして、第二の炉33を下降させ、第一の炉の方の内側シャッター（図示していない。）を開き、第二の炉33内に第一の炉21を収容する。内側シャッターは必ずしも必要ない。これと同時に、区分板35が第一の炉21の内部に入る。

【0044】図13に示す予定位置まで第二の炉を下降させた後、回転軸5Aを、回転させながら下降させ、基板3を溶融体12に接触させる。この際、回転軸5Aの長さは、図3～図6に示すような製造装置における回転軸5よりも、短くすることができる。単結晶膜の形成が終了した後、第二の炉を上昇させ、第一の炉側の内側シャッターを直ちに閉じ、第二の炉を予定位置まで上昇させ、遮蔽板37及び38を開始位置まで戻し、各炉21と33とを分離する。

【0045】強誘電性の基板として、電気光学単結晶基板を使用することが、特に好適である。電気光学単結晶基板は、ニオブ酸リチウム（ $\text{LiNbO}_3$ ）単結晶、タンタル酸リチウム（ $\text{LiTaO}_3$ ）単結晶、 $\text{LiNb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{O}_3$  単結晶（ $0 < x < 1$ ）からなる群より選ばれた一種類以上の単結晶によって形成することが好ましく、ニオブ酸リチウム単結晶から形成することが更に好

ましい。

【0046】この場合には、溶融媒体は、 $\text{LiVO}_3$  と  $\text{LiBO}_2$  とからなる群より選ばれた1種以上の溶融媒体とすることが好ましい。この溶融媒体を採用した場合には、溶融体の仕込み組成は、溶質10mol%—溶媒90mol%—溶質60mol%—溶媒40mol%とすることが好ましい。

【0047】溶質の割合が10mol%よりも小さい場合には、溶質—溶融媒体の擬二元系の相図において、液相線の傾きが急になりすぎ、膜成長による溶融体の濃度変化が大きくなり、成膜条件を安定して保つのが困難になる。溶質の割合が60mol%よりも大きい場合には、飽和温度が高くなるため、成膜温度が高くなりすぎて結晶性の良い単結晶膜を作製するのが困難になる。

【0048】また、本発明において、特に、ニオブ酸リチウム単結晶基板の上に、まずタンタル酸リチウム単結晶膜を形成し、この上にニオブ酸リチウム単結晶膜を形成することが好ましい。こうした素子自体としては、特開平2-259608号公報に記載がある。即ち、ニオブ酸リチウム単結晶基板の上にタンタル酸リチウム単結晶膜を形成して得た基板は、タンタル酸リチウム基板よりも、熱膨張性、強度等の点で優れている。

【0049】また、特開平2-88430号公報に記載されているように、酸化イットリウム、酸化ガドリニウム、酸化ビスマス、酸化鉄、酸化鉛、酸化ボロン等を混合し、加熱及び溶解させて得た溶融体から、カルシウム、マグネシウム、ジルコニウム置換ガドリニウム—ガリウム—ガーネット単結晶基板上に、磁性ガーネット単結晶膜を液相エピタキシャル法によって形成する方法及び装置に対して、本発明を適用することも好ましい。

【0050】以下、実験結果について述べる。

（実施例1）酸化物単結晶基板として、ニオブ酸リチウム単結晶基板を使用した。この例では、図3～6に示した製造装置を使用し、図7に示した温度スケジュールを使用した。

【0051】 $\text{LiNbO}_3$ — $\text{LiVO}_3$  擬二元系において、溶融体の仕込み組成を、40mol%  $\text{LiNbO}_3$ —60mol%  $\text{LiVO}_3$  とし、図7の温度スケジュールに従って、液相エピタキシャル法を実施した。溶融体を、十分に高い温度 $T_1$ （1100°C）で2時間攪拌し、十分均一な液相の状態とした。

【0052】その後、溶融体を $T_2$ （950°C）前後に冷却した後、2時間保持し、その後、溶融体3の温度を、 $T_3$ （920°C）前後まで冷却し、2時間保持した。次いで、915°Cまで冷却すると共に、基板3を溶融体の液面に接触させた。この状態で30分間保持し、液相エピタキシャル成長させた。この時、約30 $\mu\text{m}$ の $\text{LiNbO}_3$ 膜が液相エピタキシャル成長した。次いで、15分間かけて溶融体の温度を $T_4$ （1000°C）まで上昇させ、1000°Cで2時間保持した。

13

【0053】一方、基板3については、第二の炉24内に基板3を投入し、室温から920℃まで温度を上昇させ、前記したように30分間基板を溶融体に接触させ、直ちに基板を第二の炉内に戻し、温度を室温にまで降下させた。第二の炉から基板を取り出し、基板3の割れの有無を確認すると共に、ニオブ酸リチウム単結晶膜のX線ロッキングカーブの半値幅を測定した。

【0054】X線ロッキングカーブの半値幅について説明する。単結晶基板及び単結晶膜の結晶性は、X線ロッキングカーブの半値幅によって評価することができる。この半値幅が小さいほど、単結晶の結晶性が良好であると判断できる。この値の絶対値そのものは、X線測定装置において使用する基準結晶等によって変動するので、絶対値を特定することはできない。

【0055】しかし、液相エピタキシャル法により作製される単結晶薄膜の結晶性は、単結晶基板の結晶性の影響を強く受ける。従って、作製した単結晶膜の結晶性の優劣を判断するには、使用した基板のX線ロッキングカーブの半値幅を基準にしなければならない。特に、光学グレードの単結晶基板は、現在引き上げ法によって作成されているので、単結晶膜のX線ロッキングカーブの半値幅が、光学グレードの単結晶基板のそれよりも小さいことが好ましい。

【0056】本発明者が使用した光学グレードのニオブ酸リチウム単結晶基板のX線ロッキングカーブの半値幅は、いずれも6.8~6.9 [arc sec] であったので、これをニオブ酸リチウム単結晶基板の結晶性の基準とした。この半値幅の測定は、二結晶法により、(0012)面の反射を用いて行った。入射X線としてはCuK $\alpha$ 1を使用し、モノクロメータとしては、GaAs単結晶の(422)面を用いた。

【0057】この結果、基板3を第二の炉21内に入れ、920℃に温度を上昇させ、溶融体に30分間接触させ、次いで第二の炉内で室温にまで温度を降下させる1サイクルの時間が、合計4時間の場合には、基板の割れは生じず、X線ロッキングカーブの半値幅は5.8 [arc sec] であった。前記1サイクルの時間が5時間の場合には、基板の割れは生じず、X線ロッキングカーブの半値幅は5.7 [arc sec] であった。前記1サイクルの時間が6時間の場合には、基板の割れは生じず、X線ロッキングカーブの半値幅は5.5 [arc sec] であった。

【0058】(比較例1) 一方、図1、図2に示す温度スケジュール及び装置を使用して、ニオブ酸リチウム単結晶膜を形成した。室温の基板3を第一の炉内に入れ、第一の炉内を徐々に降下させ、920℃の溶融体に30分間接触させ、次いで基板を第一の炉内で徐々に上昇させ、室温の炉外へと取り出すまでの1サイクルの時間が、合計15時間の場合には、基板の割れがあり、また単結晶膜のX線ロッキングカーブの半値幅は6.9 [ar

14

c sec] であった。前記1サイクルの時間が、合計20時間の場合には、基板の割れはないが、単結晶膜のX線ロッキングカーブの半値幅は6.3 [arc sec] であった。

【0059】このように、本発明によれば、ニオブ酸リチウム単結晶基板に割れが生じず、単結晶膜の結晶性も高くなり、しかも、1枚の基板ニオブ酸リチウム所定の単結晶膜を形成するために必要な時間が著しく短縮される。

10 【0060】(実施例2) 実施例1と同様の実験を行った。ただし、酸化テルビウム、酸化ビスマス、酸化鉄、酸化鉛、酸化ポロンを混合し、加熱及び溶解させて得た溶融体から、カルシウム、マグネシウム、ジルコニウム置換ガドリニウム-ガリウム-ガーネット単結晶基板上に、磁性ガーネット単結晶膜を液相エピタキシャル法によって形成した。

【0061】溶融体を、十分に高い温度T<sub>1</sub> (1000℃) で2時間攪拌し、十分均一な液相の状態とした。

20 次いで、750℃まで冷却すると共に、基板3を溶融体の液面に接触させた。この状態で60分間保持し、液相エピタキシャル成長させた。次いで、30分間かけて溶融体の温度をT<sub>2</sub> 800℃まで上昇させ、800℃で2時間保持した。

【0062】

【化1】 Tb<sub>2.8</sub> Bi<sub>0.4</sub> Fe<sub>0.8</sub> O<sub>12</sub>

の組成の膜が約100  $\mu$ m成長した。

【0063】一方、基板3については、第二の炉24内に基板3を投入し、室温から750℃まで温度を上昇させ、前記したように60分間基板を溶融体に接触させ、直ちに基板を第二の炉内に戻し、温度を室温にまで降下させた。第二の炉から基板を取り出し、基板3の割れの有無を確認すると共に、単結晶膜のX線ロッキングカーブの半値幅を測定した。

【0064】この半値幅の測定は、五結晶法により、(388)面の反射を用いて行った。入射X線としてはCuK $\alpha$ 1を使用し、モノクロメータとしては、Ge単結晶の(440)面を用いた。

【0065】本発明者が使用した光学グレードのカルシウム、マグネシウム、ジルコニウム置換ガドリニウムガリウムガーネット単結晶基板のX線ロッキングカーブの半値幅は、いずれも12.1~12.4 [arc sec] であったので、これを単結晶基板の結晶性の基準とした。

【0066】この結果、基板3を第二の炉21内に入れ、750℃に温度を上昇させ、溶融体に30分間接触させ、次いで第二の炉内で室温にまで温度を降下させる1サイクルの時間が、合計4時間の場合には、基板の割れは生じず、X線ロッキングカーブの半値幅は10.5 [arc sec] であった。前記1サイクルの時間が5時間の場合には、基板の割れは生じず、X線ロッキングカーブの半値幅は10.7 [arc sec] であった。前記1サ

イクルの時間が6時間の場合には、基板の割れは生じず、X線ロックアップカーブの半値幅は11.0 [arc sec] であった。

【0067】(比較例2) 一方、図1、図2に示す温度スケジュール及び装置を使用して、実施例2と同様の単結晶膜を形成した。室温の基板3を第一の炉内に入れ、第一の炉内を徐々に降下させ、750℃の溶融体に30分間接触させ、次いで基板を第一の炉内で徐々に上昇させ、室温の炉外へと取り出すまでの1サイクルの時間が、合計10時間の場合には、基板の割れがあり、また単結晶膜のX線ロックアップカーブの半値幅は11.8 [arc sec] であった。前記1サイクルの時間が、合計15時間の場合には、基板の割れはないが、単結晶膜のX線ロックアップカーブの半値幅は11.3 [arc sec] であった。

【0068】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、液相エピタキシャル法によって酸化物単結晶基板上に酸化物単結晶膜を形成するのに際して、基板の割れを防止することができ、酸化物単結晶膜の生産性を高くすることができ、酸化物単結晶膜の結晶性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

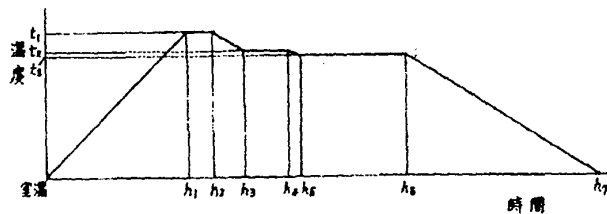
【図1】従来の液相エピタキシャル法における温度スケジュールを概略的に示すグラフである。

【図2】第一の炉1内で液相エピタキシャル法を実施するための従来の製造装置を概略的に示す模式図である。

【図3】本発明の実施例に係る製造装置において、第一の炉21内と第二の炉24内とが分離されている状態を、概略的に示す模式図である。

【図4】本発明の実施例に係る製造装置において、遮蔽板23を開いて第一の炉21内と第二の炉24内とを連通させた状態を、概略的に示す模式図である。

【図1】



【図5】本発明の実施例に係る製造装置において、酸化物単結晶基板3を溶融体12に接触させた状態を、概略的に示す模式図である。

【図6】本発明の実施例に係る製造装置において、単結晶膜を形成した酸化物単結晶基板3Aを第二の炉24内に引き上げた状態を、概略的に示す模式図である。

【図7】図3～図6の製造装置において、第二の炉24及び第一の炉21における温度スケジュールの好適例を示すグラフである。

【図8】本発明の他の実施例に係る製造装置を概略的に示す模式図である。

【図9】本発明の更に他の実施例に係る製造装置を概略的に示す模式図である。

【図10】図9の製造装置において、第二の炉24を第一の炉21B上に移動させた状態を概略的に示す模式図である。

【図11】第二の炉としてトンネル炉を使用した実施例の製造装置を示す模式図である。

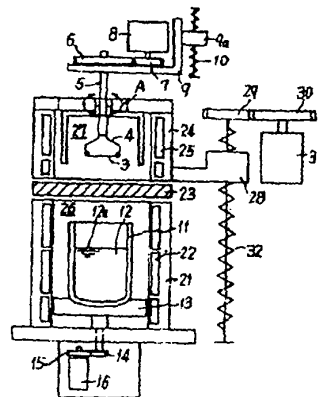
【図12】第二の炉33内に第一の炉21を収容できるように構成された製造装置を図式的に示す模式図である。

【図13】図12の製造装置において、第二の炉を降下させた状態を図式的に示す模式図である。

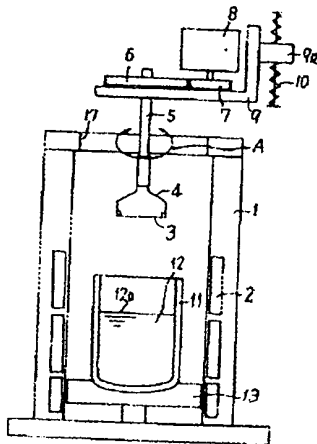
【符号の説明】

3 酸化物単結晶基板 3A 単結晶膜が形成された酸化物単結晶基板 3B 単結晶膜が積層して形成された酸化物単結晶基板 4 酸化物単結晶基板の保持部 5 回転軸 11 ルツボ 12、12A、12B 溶融体 21、21A、21B 第一の炉 23 遮蔽板 24、24A、24B、24C、31、33 第二の炉 26 第一の炉の内部 27、34 第二の炉の内部

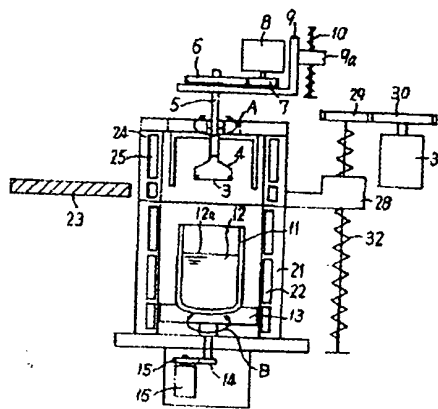
【図3】



【図2】

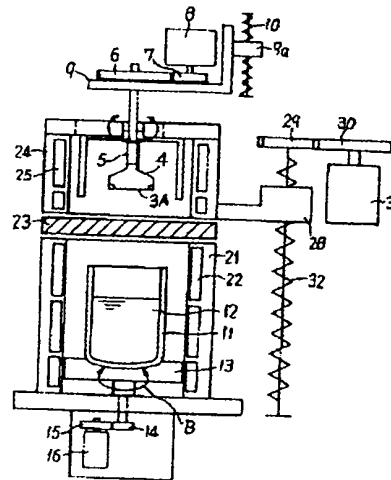
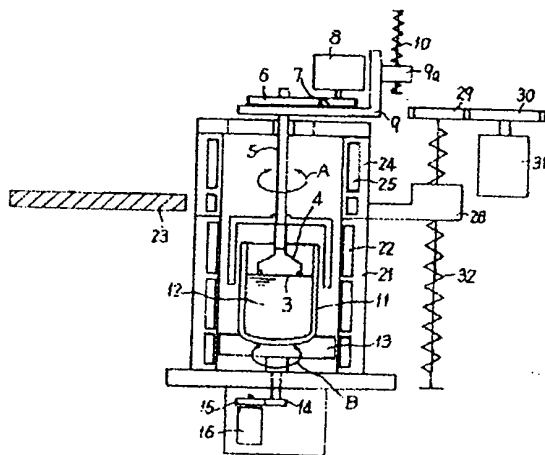


【図4】

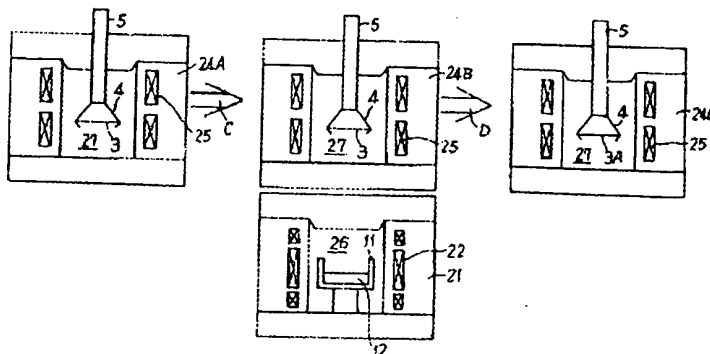


【図6】

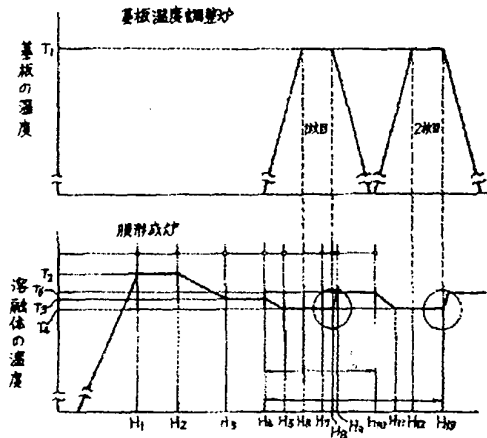
【図5】



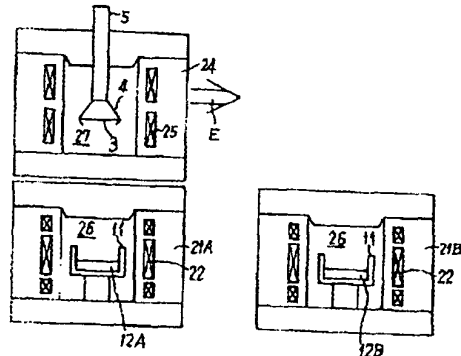
【図8】



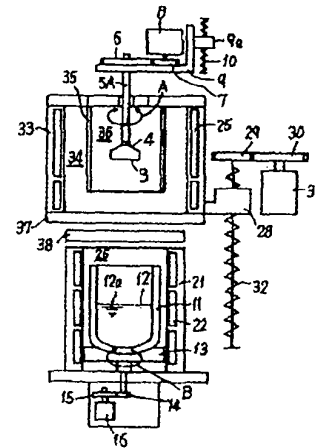
【図7】



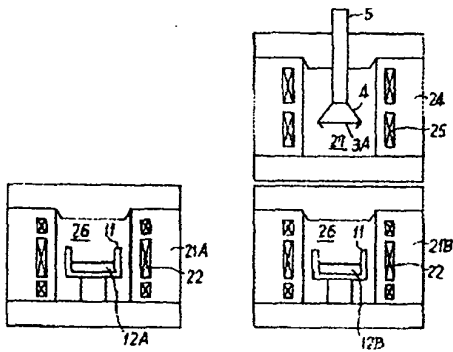
【図9】



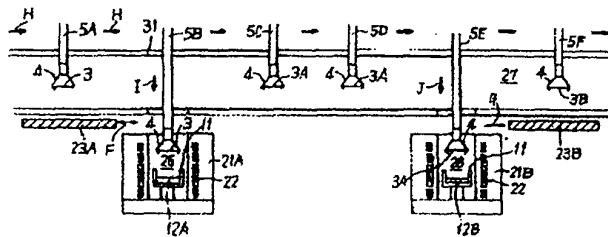
【図12】



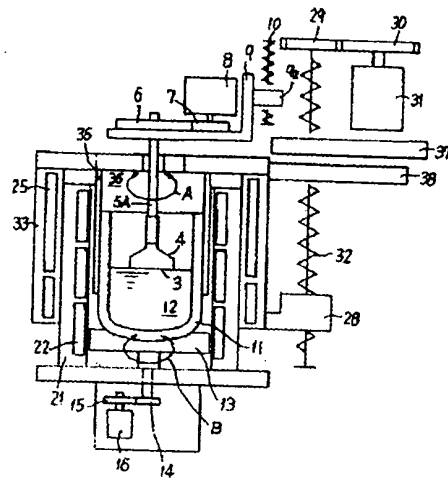
【図10】



【図11】



【図13】



フロントページの続き

(72)発明者 大内 龍一

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内

(72)発明者 川口 竜生

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内

(72)発明者 今枝 美能留

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内